

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-030581

(43)Date of publication of application : 09.02.1988

(51)Int.Cl.

C09J 3/00
// C09J 3/12
C09J 3/14
C09J 5/00

(21)Application number : 61-174859

(71)Applicant : NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1986

(72)Inventor : KURONO TATSUO
TANAKA NAOMITSU
OHASHI NOZOMI

(54) PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE OF ADHESIVE FORCE VANISHING TYPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title pressure-sensitive adhesive which has excellent adhesiveness before hardening and foaming, is easy to peel off after hardening and foaming, and is suitable for use in, e.g., temporary fixing, by incorporating a foaming agent into a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light.

CONSTITUTION: A photopolymerizable compound (e.g., trimethylolpropane triacrylate) and a photopolymerization initiator (e.g., isopropylbenzoin ether) are incorporated into a rubber-base or acrylic pressure-sensitive adhesive to give a pressure-sensitive adhesive which cures by irradiation with light. This adhesive is mixed with a foaming agent (e.g., ammonium carbonate) to give an objective pressure-sensitive adhesive whose adhesive power will vanish. An adherend bonded with this adhesive is treated in a prescribed manner and cured by irradiation with light, thus rendering the adhesive nontacky and reducing its adhesive force. Thereafter the adherend is heated to cause foaming in the adhesive layer to thereby give unevennesses thereto, thus reducing an effective adhesion area. As a result, the adherends can be readily peeled off from each other.

⑬ Int. Cl.*	⑭ 発明記号	⑮ 庁内登録番号	⑯ 公開 昭和63年(1988)2月9日
C 09 J	3/00	J A Q	7102-4J
C 09 J	3/12	J A U	7102-4J
	3/14	J A T	7102-4J
	5/00	J G Q	8016-4J
			審査請求 未請求 発明の枚 1 (全5頁)

⑰ 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

⑱ 特 願 昭61-174629

⑲ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑳ 発 明 者	品 野 隆 夫	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
㉑ 発 明 者	田 中 直 海	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
㉒ 発 明 者	大 橋 隆	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内
㉓ 出 願 人	日東電気工業株式会社	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
㉔ 代 理 人	弁護士 藤 本 勉	

明 細 書

1 発明の名称 接着力消失型感圧性接着剤

2 特許請求の範囲

1. 発熱材により硬化する感圧性接着剤と、発熱剤との配合物からなる硬化発熱タイプの接着力消失型感圧性接着剤。
2. 発熱硬化型のものである特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
3. 支持シートに層状に付設されて発熱シートの状態にある特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
4. 支持シートが発熱発熱のものである特許請求の範囲第3項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
5. 硬化後かつ発熱前におけるシヤア硬度が30～98度である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。
6. 硬化後かつ発熱前における伸び率が13%以下である特許請求の範囲第1項記載の接着力消失型感圧性接着剤。

1 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発熱剤との配合物からなり、所定の強度でその接着力が低下しない粘着する粘着シートなどに付着した硬化発熱タイプの接着力消失型感圧性接着剤に関する。

従来の技術及び問題点

従来の、脱止めなどに使われる接着力消失型接着剤は、粘着性を低下させるために粘着シートの粘着性を低下させることができ、その後所定の強度で粘着性を低下させるために粘着シートの粘着性を低下させることができる。また、発熱硬化型接着剤を加熱硬化する方式、ガラス転移点以下の温度に加熱する方式も知られていた。

しかしながら、発熱硬化タイプのものの中には、硬化過程に要する時間が長い上に処理後の接着力の低下度も小さく、粘着剤の性能に乏しい。

点があった。管外膜硬化タイプのものにおいては、延滞現象は顕著に発生しないが、やはり耐摩耗性に乏しい弱点があった。延滞タイプのものにおいては、耐摩耗性に乏しい上に軟質組成の膨脹性接着剤の配合、膨脹延滞時の経路による軟化で耐摩耗に要する力の上昇や射出後の異変などの懸念があった。他方、連続硬化方式、非硬化方式においては、強度に要する時間が多い懸念があった。

従って、延滞時には充分な接着力を有し、延滞後は接着力の損失性によって耐摩耗性が良好で、しかも延滞経路時間の少ない管外力損失型膨脹性接着剤は知られていなかった。特に、例えばシート状（積層状）で形成された粘着性を有セラミック積層シートの切開テープのように、接着性が良好な接着体を目的あるいはその自重のみで除去できる程度に耐摩耗性の優れた接着力損失型膨脹性接着剤は知られていなかった。

問題を解決するための手段

本発明者らは上述した問題点に拘り、接着剤が良好な接着性の場合に良好な耐摩耗性を示し、延

滞現象の遅い接着力損失型膨脹性接着剤を開発するために鋭意研究を重ねた結果、光照射により硬化する膨脹性接着剤に熱硬化剤を配合して硬化膨脹タイプのものとするにより、光硬化タイプ及び熱硬化タイプが有する延滞現象時間の短縮性を損なうことなく、高タイプの接着力低下環境が阻害作用して予想外の耐摩耗性を示すことを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は光照射により硬化する膨脹性接着剤と、発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプの接着力損失型膨脹性接着剤を提供するものである。

作用

本発明の接着力損失型膨脹性接着剤は、硬化によらずにシタック化で接着力が低下し、後述の発泡過程における熱硬化による接着力の低下及び発泡後の再接着が抑制されると共に、シタック化及び発泡による凹凸形状化ないし再付着面形成の減少化のそれぞれによる接着力の低下、さらに場合によっては発泡過程で発生した発泡ガスの噴射

による剥離作用などが再作用して優れた接着力損失特性を示す。

発明の構成要素の例示

本発明の接着力損失型膨脹性接着剤は、光照射により硬化する膨脹性接着剤と発泡剤との配合物からなる硬化発泡タイプのものである。

光照射により硬化する膨脹性接着剤としては公知のものを用いることができる。例えば、ゴム系ないしアクリル系等の膨脹性接着剤に光重合性化合物が少なく、分子中に少なくとも2個の光重合性炭素-炭素二重結合を有する低分子重合化合物及び光重合開始剤を配合してなる組成物などをあげることができる。

より具体的には、例えば天然ゴム、各種の合成ゴム等からなるゴム系ポリマ、あるいはアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルカルエスチル系ポリマ又はアクリル酸ないしメタクリル酸等のアルカルエスチル系約50〜99.5重量%とこれと共重合可能な他の不飽和単量体約0.5〜0.5重量%との共重合体等からなるアクリル系ポリマなど、その重量

平均分子量が5000〜2000000のものをベースポリマとし、これに必要に応じてポリソレノエート化合物、アルカルエチル化メタクリン化合物等の架橋剤を配合したものなどをあげることができる。なお、架橋剤を用いる場合その配合量はベースポリマ100重量部あたり約0.1〜10重量部が一般である。

光重合性化合物としては、通常その分子量が1000以下のものである。硬化過程による膨脹性接着剤の三次元網状構造の形成は主として分子量が500以下で分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を2〜6個、中でも2〜5個有するものが好ましい。好ましい光重合性化合物の代表例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなど、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなど、をあげることができる。その他の光重合性化合物の例としては、1,4-ブタンジオールジアクリ

レート、1, 3-ヘキサジオールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートや両親のオリゴエステルジアクリレートなどをあげることが出来る。

死胎割合に生育率は1割のみを用いてもよいし、2割以上を用いてもよい。その配合量なりとしては通常、上記ペースホリで100配合量なりとして1~100重量部が適当である。配合量が過少であると胚胚移植成功率の低下による三次元細胞分化が不充分で胚化による胚着床の低下で過小であるが、逆に胚化促進作用が過剰に出る状態があらざるまでも胚胚移植過程中に胚着床を起こして発育による胚着床の妨けは生じない、発育が速すぎたりして発育過速が形成されなかったりして胚着床しにくい。地方、配合量が過多であると胚胚移植成功率の低下が否し、充分な発育力を得られなかったり、胚化により遅くなりすぎても発育が阻害されたりしてよくない。

本発明の感圧性接着剤においては、硬化係かつ
乾燥前におけるシェア模度が30～88度、好ましく

は70—90度、伸び率が10%以下となる屈曲が適当である。

なお、ベースポリマはその分子中に光重合性炭素-炭素二重結合を有するものであってもよく、この場合には、前記した光重合性化合物を配合しなくても液硬化できる程度の硬化促進（誘発力の低下）を施しうるときもあまる。

光会合開始剤としては、例えばイソプロピルペ
ンゾインエーテル、イソブチルペンゾインエー
テル、ペンゾフェノン、ミヒラー黄、クロロ
チオチオセリトン、ジチオチオセリトン、ジメ
チルチオチオセリトン、ジエチルチオチオセリ
トン、アセトフェノンジエチルケタール、ペンジ
ルジメチルケタール、α-ヒドロナキシルクロ
ヘキシルフェニルケタール、2-ヒドロナキシル
フェニルケタール、2-ヒドロナキシルフェニル
ペンなどがあることができる。

光重合開始剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その配合量は上記ベースポリマ100重量部あたり0.1~5重量部が適当である。配合量が減少であると重合性樹脂中の光

預附による三次元形状化が不充分となり、膜厚力の低下が過小となって好ましくない。他方、記念量が過剰であると被覆体に光陰イオン開始剤が残留することがあったりして、被覆体によっては不都合な場合がある。

なお、本発明においては例えばトリエサルアミン、テトラエチルペンタミン、ジメチルアミノエタノールのようなアミン化合物で代表される第Ⅲ食塩基を用いてよい。

本發明においては過熱、自然状態下で使用されるものであるため、保管時等における硬化の進行を防止する点で架橋促進剤型の組成とすることが好ましいが、これに限定するものでない。

本発明において用いられる発癌剤としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、アジド類などで代表される塩基系のもつ、アジビスイソプロピロニトリル、アゾカルボンアミド、バクアムアゾカルボキシレート等のアゾ系化合物、トルエンスルホニルヒ

ドラジド、ジフェニルスルホホ-3, 3'-ジスルホヒドロラジン、4, 4'-オキサリス(ペンゼン
スルホヒドロラジド)、アリルヒド、ニホヒド
ラジド)等のヒドロゲン還元食物、ロートルイ
ンスルホヒドセミカルバジド、4, 4'-オキサ
リス(ペンゼンセミカルバジドセミカルバジド)等の
セミカルバジド還元食物、5-モルホル-1,
2, 3, 4-エプタリソール系のトリアソール
還元食物、N-ジニトロベンゾアチレン
ナフトミン、N-ジニトロセル-N'-ジニ
トロッツレフスアミド等のN'-ジニトロ基化食
物など代置する有難いものも有、食品のもの
をあげる事ができる。なお、発癌性ヒドロカ
ルセリドに打入されたものが慢性性膀胱癌中への
発癌性などの点で好ましく用いられる。マクロ
カブセル化と避毒としては、マクロフェー
(F-300, F-500, F-170; 商品名、水谷化学社製)
などの用取片をふるふ事ができる。

発酵飼の配合量は、上記したベースホリマ100
重量部あたり5～300重量部が一般であるが、付

図のように使用開始時の温度、あるいは使用条件等により発泡特性が比較的大きく異なるので適宜に決定され、これに決定されない。

本発明の発泡力損失型感圧性接着剤の接着剤用固化促進は、光照射による硬化促進と、発泡処理からなる。使用開始時に加熱発泡型の場合、その発泡促進は加熱促進からなる。硬化促進の開始と発泡促進の開始との時間的前後はいずれが先であってもよいし、発泡促進を開始してもよい。しかし、発泡促進剤の層における少なくとも一面而層が硬化した後に発泡状態が形成されるように進展することが、発泡剤の発泡を接着剤の層に有効に作用せしめて接着力損失性を高める点で望ましい。このようにすれば、接着剤をその発泡時に感圧性接着剤層より先に施されることのできる場合もある。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤は仮止め等の、たゞは接着剤を接着剤としてその接着体に特定の処理を施し、乾燥後は接着剤の保持が不変で容易に接着剤を離れさせることが望まれる用途に

施している。その例としては、セラミック接着シート（未施接着）、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用接着シート、パターン形成用マスクングの粘着剤、片面のみに特定の粘着を施す必要のある装置物の2枚を重畳させて接着するための用いられる両面接着テープ、チャップ等のユニットを一時的に接続するためのテープなどがあげられる。

本発明の接着力損失型感圧性接着剤の実用面においては、感圧剤のものとされるものが通例であるが、その際、上記したように硬化促進の形成は感圧性接着剤層の表面層のみであってもよい。従って、通例の感圧性接着剤層の上に、あるいは発泡剤を含む感圧性接着剤層の上に本発明の感圧性接着剤の層を被けた方式のものであってもよい。好ましい方式は本発明の感圧性接着剤で接着剤の全部を構成して発泡剤等が感圧性物質を感圧剤層より取りやすくする方式である。

また、粘着シート等のように支持基材の上に感圧性接着剤層を被けた方式のものであっては、該

基材が光透過性である場合は特別、光透過性でない場合は硬化促進を可能とするための発泡剤を光透過性のものであることが必要である。例示したセラミック接着シート、半導体ウエハ等を小片に切断してチャップ化する際の固定用接着シートを形成する場合にあっては光透過性、強度等の点よりポリエスチレンフィルムやポリプロピレンフィルムなどの比較的高いフィルムが好ましく、その厚さは35～500 μ mが適当である。

発明の要約

本発明の接着力損失型感圧性接着剤は、光照射により硬化する感圧性接着剤と発泡剤との配合体からなる硬化促進タイプのものである。硬化促進剤層における感圧性に依るのと共に、硬化促進剤層の接着力損失性にも依っており、その接着力損失性は、セラミックコンデンサ形成用の接着剤やセラミック積層シートの切断テープ全その用途によりあるいは発泡時に前に施されることのできる装置のものである。

実施例

実施例1

アクリル酸ブチル100部（重量部、以下同様）、アクリル酸2部、アクリロニトリル5部からなる共重合体（重量平均分子量約80万）100部、ポリソシアネート系異氰酸剤10部、マイクロフェアー（P-30）60部、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート80部及びγ-ヒドロキシシクロヘキシルアエリルアトンを2部を混合して接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例2

発泡剤としてマイクロフェアーP-70を用いたほかは実施例1に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例3

マイクロフェアーP-30を120部を用いたほかは実施例1に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調製した。

実施例4

マイクロフェアーP-70を120部を用いたほかは実施例2に準じて接着力損失型感圧性接着剤を調

製した。

比較例1

マイクロフューザー30を用いないほかは実施例1に準じて光硬化タイプの感光性塗布剤を調製した。

比較例2

光重合開始剤のオービドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いないほかは実施例1に準じて発熱タイプの感光性塗布剤を調製した。

比較例3

実施例1で用いた両重会材100部とポリイソシヤネート系柔軟剤10部とからなる塗布剤力損失型の感光性塗布剤を調製した。

評価試験

〔割れ試験〕

実施例及び比較例で得た感光性塗布剤を、乾燥処理した厚さが100 μ mのポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成した。70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成した。

次に、会材65部のBaTiO₃とCaTiO₃、15部

のメチルメタクリレート系両重会材及び会材20部のトルオールとブタノールの混合液からなり、厚さが0.05mm、大きさ100mm \times 100mmのセラミックコンデンサ形成用のシートの両面に内面電極を印刷しながらその2枚を、接着シートの感光性塗布剤層の上に重ね置いて圧着した後パターンに切ってチップでポリエスチルフィルム部分まで切り取りながら大きさが1.5mm \times 2.5mm角のチップに切断した。

ついで、ポリエスチルフィルム面より高圧水銀ランプにて80mj、160mj又は260mjの光を照射し硬化処理を施した。

続いて、所定厚の角板に漬料させてこれに160℃で1分間、又は150℃で1分間加熱して発熱処理し、この加熱状態でチップが自動的に剥れるかを調べ、チップのすべてが剥れた場合を○、そうでない場合を×として評価した。結果を表に示した。

〔シニア度〕

JIS-K6301のスプリング式硬さ試験(A形)に依り20℃で測定した。試験片は実施例

及び比較例で得た感光性塗布剤を、シリコンで絶縁性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成し、これより感光性塗布剤層を剥がして12mmの厚さになるよう、かつ気泡が入り込まないよう磨き重ねて作製した。なお、硬化処理はポリエスチルフィルム面より高圧水銀ランプにて80mj、160mj又は260mjの光を照射することにより行った。結果を表に示した。

〔伸び率〕

実施例及び比較例で得た感光性塗布剤を、シリコンで絶縁性処理したポリエステルフィルムの面上に乾燥後の厚さが30 μ mとなるように塗布し、70℃で5分間乾燥処理して接着シートを形成し、ポリエスチルフィルム面より高圧水銀ランプにて80mj、160mj又は260mjの光を照射することにより硬化処理し、これより大きさが5mm \times 30mmのものを切り出してその感光性塗布剤層のみにつき20℃で引張試験(引張速度300mm/分)し、変形するまでの伸びより算出した。結果を表に示した。

			実 施 例				比 較 例			
			1	2	3	4	1	2	3	
例	100℃	80mj	○	×	○	×	×	×	×	
		160mj	○	×	○	×	×	×	×	
		260mj	○	×	○	×	×	×	×	
	150℃	80mj	○	○	○	×	×	×	×	
		160mj	○	○	○	×	×	×	×	
		260mj	○	○	○	×	×	×	×	
シニア度			12	13	16	16	11	16	10	
ア 硬化			80mj	93	96	97	95	96	94	
引 張 力			160mj	72	75	76	75	73	76	10
伸 長 率			260mj	94	94	96	96	95	98	10
伸 縮 率			80mj	7	6	2	2	7	170	680
び(%)			160mj	3	5	1	1	5	220	840
断 裂			260mj	1	1	0	0	0	190	840
初期弾力率(g/g/mm)			550	380	400	380	440	370	190	

なお、表にはチップに対する感光性塗布剤層の初期弾力率(180度ビール値、引張速度300mm/分)も示した。

4. 図面の簡単な説明

図はマイクロ波の発振特性を示したグラフである。

特許出願人 日立電機工業株式会社
代理人 日本 船

